ORGANIC ELECTROLUMINESCENT ELEMENT PROVIDED HAVING LIQUID CRYSTAL DISPLAY FUNCTION, AND LIQUID CRYSTAL MATERIAL

Patent number:

JP2002025779

Publication date:

2002-01-25

Inventor:

KIDO JUNJI; NAKADA HITOSHI; TOMA TERUO;

MURAYAMA TATSUFUMI; YUKI TOSHIHISA

Applicant:

PIONEER TOHOKU CORP; KIDO JUNJI

Classification:

- international:

G02F1/13; C09K11/06; C09K19/12; C09K19/32; C09K19/34; H01L51/50; H05B33/14; H05B33/22; G02F1/13; C09K11/06; C09K19/10; C09K19/32; C09K19/34; H01L51/50; H05B33/14; H05B33/22; (IPC1-7): H05B33/14; C09K11/06; C09K19/12;

C09K19/32; C09K19/34; G02F1/13; H05B33/22

- european:

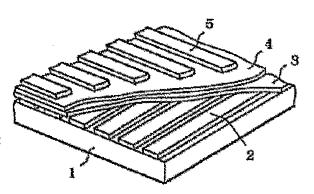
Application number: JP20010130527 20010427

Priority number(s): JP20010130527 20010427; JP20000128766 20000428

Report a data error here

Abstract of JP2002025779

PROBLEM TO BE SOLVED: To impart a liquid crystal display function to an organic electroluminescent element, without causing the increase of the number of layers by incorporating liquid crystal layers into a carrier transport layer 3 and/or an organic luminescent layer 4. SOLUTION: This organic electroluminescent element is formed with a nematic liquid crystal layer, a liquid crystal layer having a low-molecular carrier transport material dispersed and the like in the carrier transport layer 3 and/or the organic luminescent layer 4. This element is driven as a liquid crystal display, having a varying contrast at a voltage lower than the emission starting voltage and as an electroluminescent display at a voltage higher than the emission starting voltage. When the organic luminescent layer 4 is used as the liquid crystal layer, it is formed with the nematic liquid crystal laver. The liquid crystal function can be imparted to both the carrier transporting layer and the organic luminescent layer. If the organic luminescent layer is formed of a liquid crystal material exhibiting electroluminescent capability, the carrier transporting layer 3 can be omitted.



Family list

5 family members for: JP2002025779

Derived from 4 applications

1 ORGANIC ELECTROLUMINESCENT ELEMENT PROVIDED HAVING LIQUID CRYSTAL DISPLAY FUNCTION, AND LIQUID CRYSTAL MATERIAL

Inventor: KIDO JUNJI; NAKADA HITOSHI; (+3)

Applicant: PIONEER TOHOKU CORP; KIDO JUNJI

EC:

IPC: *G02F1/13; C09K11/06; C09K19/12* (+20)

Publication info: JP2002025779 A - 2002-01-25

2 Organic electroluminescent display device and chemical compounds

for liquid crystals

Inventor: KIDO JUNJI (JP); NAKADA HITOSHI (JP); Applicant:

(+3)

EC: H01L51/50E; H01L51/00M6F; (+2)

IPC: H01L51/30; H01L51/50; H01L51/00 (+5)

Publication info: US7195826 B2 - 2007-03-27 **US2004043252 A1** - 2004-03-04

3 Organic electroluminescent display device and chemical compounds

for liquid crystals

Inventor: KIDO JUNJI (JP); NAKADA HITOSHI (JP); Applicant: PIONEER TOHOKU CORP (US)

(+3)

EC: H01L51/50E; H01L51/00M6; (+2)

IPC: H01L51/30; H01L51/50; H01L51/00 (+5)

Publication info: US2001048982 A1 - 2001-12-06

4 Organic electroluminescent display device and chemical compounds

for liquid crystals

Inventor: KIDO JUNJI (JP); NAKADA HITOSHI (JP); Applicant: JUNJI KIDO

(+3)

EC: C09K11/06; H01L51/00M10; (+2)

IPC: *C09K11/06*; C09K11/06

Publication info: US2007164257 A1 - 2007-07-19

Data supplied from the esp@cenet database - Worldwide

(19)日本国特許庁(JP)

(12)公開特許公報(A)

(11)特許出願公開番号

特開2002-25779

(P2002-25779A) (43)公開日 平成14年1月25日(2002.1.25)

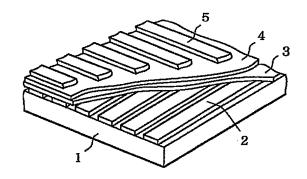
(51) Int. Cl. 7	識別記号	FI				テーマコート・	(参考)
H05B 33/14	H05B 33/1	4 B 2H088			88		
C09K 11/06	610	C09K 11/0	6 (610	3K0	07	
	635		(635	4H0	4H027	
	645		(645			
	650		(650			
	審査請求	未請求請求	≹項の数21 ○)L (全	21頁)	最終頁	に続く
(21)出願番号	特願2001-130527(P2001-130527)	(71)出願人	000221926				
			東北パイオニ	ニア株式会	≷社		
(22)出願日	平成13年4月27日(2001.4.27)		山形県天童市	市大字久里	本字 E	3光1105番	針地
		(71)出願人	597011728				
(31)優先権主張番号	特願2000-128766(P2000-128766)		城戸 淳二				
(32)優先日	平成12年4月28日(2000.4.28)		山形県米沢市	市中央2丁	1目6番	6号 サ	トンロ
(33)優先権主張国	日本(JP)		ード米沢中5	夬408			
		(72)発明者	城戸 淳二				
			山形県米沢市	市中央二丁	1目6番	地 6 号	
		(74)代理人	100092392				
			弁理士 小倉	宣			
						最終頁	こ続く

(54) 【発明の名称】液晶表示機能を備えた有機エレクトロルミネッセンス素子及び液晶材料

(57) 【要約】

【目的】 キャリア輸送層 3 及び/又は有機発光層 4 に 液晶層を組み込むことにより、層数の増加を招くことな く、液晶表示機能を有機エレクトロルミネッセンス素子 に付与する。

【構成】 この有機エレクトロルミネッセンス素子は、キャリア輸送層3及び/又は有機発光層4にネマチック液晶層,低分子キャリア輸送材料を分散させた液晶層等で形成している。発光開始電圧より低い電圧ではコントラストが変化する液晶ディスプレイとして、発光開始電圧以上ではエレクトロルミネッセンスディスプレイとして駆動する。有機発光層4を液晶層とする場合、ネマチック液晶層で形成する。キャリア輸送層及び有機発光層の双方に液晶機能を付与することも可能である。電界発光性を呈する液晶材料で有機発光層を形成すると、キャリア輸送層3を省略できる。



【特許請求の範囲】

【請求項1】 少なくとも一方が透明な対向する透明電極と背面電極との間に、少なくとも1層の液晶からなるキャリア輸送層と、少なくとも1層の有機発光層を有し、印加電圧に応じて液晶ディスプレイ又はエレクトロルミネッセンスディスプレイとして駆動することを特徴とする有機エレクトロルミネッセンス素子。

【請求項2】 有機発光層がポリマーである請求項1記載の有機エレクトロルミネッセンス素子。

【請求項3】 有機発光層が低分子分散ポリマーである 10 請求項1記載の有機エレクトロルミネッセンス素子。

【請求項4】 有機発光層がポリマー及びモノマーの複層で構成されている請求項1記載の有機エレクトロルミネッセンス素子。

【請求項5】 キャリア輸送層がネマチック液晶層である請求項1~4何れかに記載の有機エレクトロルミネッセンス素子。

【請求項6】 低分子キャリア輸送材料を液晶層に分散 させたキャリア輸送層が形成されている請求項1~5何 れかに記載の有機エレクトロルミネッセンス素子。

【請求項7】 少なくとも一方が透明な対向する透明電極と背面電極との間に、少なくとも1層のキャリア輸送層と、少なくとも1層の液晶からなる有機発光層を有し、印加電圧に応じて液晶ディスプレイ又はエレクトロルミネッセンスディスプレイとして駆動することを特徴とする有機エレクトロルミネッセンス素子。

【請求項8】 キャリア輸送層がポリマーである請求項7記載の有機エレクトロルミネッセンス素子。

【請求項9】 キャリア輸送層が低分子分散ポリマーで

ある請求項7記載の有機エレクトロルミネッセンス素子。

【請求項10】 キャリア輸送層がポリマー及びモノマーの複層で構成されている請求項7記載の有機エレクトロルミネッセンス素子。

【請求項11】 有機発光層がネマチック液晶層である請求項 $7\sim10$ 何れかに記載の有機エレクトロルミネッセンス素子。

【請求項12】 何れか一方又は双方に液晶材料を混合した有機発光層及びキャリア輸送層が透明電極と背面電極との間に積層され、印加電圧に応じて液晶ディスプレイ又はエレクトロルミネッセンスディスプレイとして駆動することを特徴とする有機エレクトロルミネッセンス素子。

【請求項13】 液晶層が2種以上の異なる有機化合物を含む請求項 $1\sim12$ 何れかに記載の有機エレクトロルミネッセンス素子。

【請求項14】 少なくとも一方が透明な対向する透明電極と背面電極との間に、少なくとも1層の電界発光性20 を呈する液晶からなる有機発光層を有し、印加電圧に応じて液晶ディスプレイ又はエレクトロルミネッセンスディスプレイとして駆動することを特徴とする有機エレクトロルミネッセンス素子。

【請求項15】 請求項6記載の低分子キャリア輸送材料,請求項13記載の有機化合物又は請求項14記載の有機発光層が重金属イオンを中心に有し、燐光を示す有機金属錯体を含む有機エレクトロルミネッセンス素子。

【請求項16】 請求項15記載の有機発光層が



Ir(ppv)a

を含む有機エレクトロルミネッセンス素子。

【請求項17】 次の一般式で表され電界発光性を呈す

る液晶材料

$$R^{1}-O-(Ar^{1})_{n}-N$$
 R^{0}
 R^{1}
 R^{2}
 R^{5}
 R^{5}
 R^{5}
 R^{5}

ただし、R1: 炭素数1~20の直鎖アルキル基

R²~R⁹: それぞれ独立に水素又は炭素数1~3のアルキル基

Ar1: 炭素数6~14の置換又は無置換のアリール基

【請求項18】 次の一般式で表され電界発光性を呈す

$$R_{10}$$
N— Ar^2 — N — Ar^3 — CN

ただし、 R^{10} , R^{11} : それぞれ独立に炭素数 $1\sim 20$ の直鎖アルキル基 Ar²、Ar³:それぞれ独立に炭素数6~14の置換又は無置 換のアリール基

【請求項19】 次の一般式で表され電界発光性を呈す る液晶材料

ただし、R¹²: 炭素数1~20の直鎖アルキル基

 $R^{13} \sim R^{17}$: それぞれ独立に水素又は炭素数 $1 \sim 3$ のアルキル基

【請求項20】 次の一般式で表され電界発光性を呈す る液晶材料 R18-Ar4-Ar5-O-R19

> ただし、 R^{18} 、 R^{19} : それぞれ独立に炭素数 $1\sim20$ の直鎖アルキル基 Ar⁴、Ar⁵: それぞれ独立に炭素数6~14の置換又は無置換

> > アリール基

【請求項21】 次の一般式で表され電界発光性を呈す

$$Ar^6$$
 $N - (Ar^8)_n - N$ $Ar^{10} - O - R^{20}$

ただし、R²⁰: 炭素数1~20の直鎖アルキル基

Ar⁶~Ar¹⁰: それぞれ独立に炭素数6~14の置換又は無置換

アリール基

【発明の詳細な説明】

[0001]

する。

[0002]

【産業上の利用分野】本発明は、液晶ディスプレイとし ても働く有機エレクトロルミネッセンス素子及びその有 機工レクトロルミネッセンス素子に適した液晶材料に関 50 発光層,背面電極(陰極)を順次積層した構造をもって

【従来の技術】有機エレクトロルミネッセンス素子は、 透明基板上に透明電極(陽極),キャリア輸送層,有機

いる。複数の透明電極をX-X方向に、複数の背面電極をY-Y方向に配列することにより、XYマトリックスが形成される。透明電極及び背面電極を介してXYマトリックス上の所定位置に駆動電流を供給すると、陽極側からのホールと陰極側からの電子が有機発光層で再結合し、有機発光体分子が励起され面状に発光する。発光は、透明電極及び透明基板を通して外部に取り出される。

【0003】有機エレクトロルミネッセンスは、有機発 光層自体が発光するため、液晶ディスプレイに比較して 10 鮮明な映像が得られる。しかし、外光の反射を利用する 受光型の液晶ディスプレイに比較すると、消費電力が大 きなことが欠点である。他方、液晶ディスプレイでは、 明るい条件下ではコントラストがよいため見やすい映像 が得られるものの、暗所での見難さを解消するため照度 不足をバックライトで補っている。そのため、バックラ イト点灯のための消費電力が大きくなりがちである。

【0004】そこで、実開昭59-181422号公報では、エレクトロルミネッセンス素子を液晶表示素子に積層した液晶表示装置を紹介している。この液晶表示装 20置は、エレクトロルミネッセンス素子の面発光を利用しているため、暗所でも表示が視認できる。また、エレクトロルミネッセンス素子に液晶表示素子を積層しているので、液晶表示器の裏面にエレクトロルミネッセンス素子を配置したものに比較して薄型化できる。

[0005]

【発明が解決しようとする課題】実開昭59-1814 22号公報で紹介されている液晶表示装置は、透明電極、配向膜、偏光板、スペーサ、液晶層からなる液晶表示器を一対のガラス基板の間に挟んだ後、一方のガラス 30 基板にエレクトロルミネッセンス素子を形成している。 液晶表示素子及びエレクトロルミネッセンス素子を単に 積層した構成であることから、積層数が増加し製造工程 が複雑化する。積層数の増加は、表示装置の厚み低減に も制約を加える。

[0006]

【課題を解決するための手段】本発明は、このような問題を解消すべく案出されたものであり、キャリア輸送層及び/又は有機発光層に液晶機能をもたせ、昼間や明るい照明下で液晶ディスプレイとして駆動させ、夜間や照 40 明のない暗所ではエレクトロルミネッセンスディスプレイとして駆動させることにより、消費電力を低減した有機エレクトロルミネッセンス素子及び電界発光性を呈する液晶材料を提供することを目的とする。

【0007】本発明の有機エレクトロルミネッセンス素 子は、キャリア輸送層及び有機発光層の何れか一方又は 双方に液晶機能を付与し、印加電圧に応じて液晶ディスプレイ又はエレクトロルミネッセンスディスプレイとして駆動させる。たとえば、現状の有機エレクトロルミネッセンス素子では駆動電圧が高いことから、発光開始電圧より低い電圧ではコントラストが変化する液晶ディスプレイとして、発光開始電圧以上ではエレクトロルミネッセンスディスプレイとして駆動させることにより消費電力の節減が図られる。有機エレクトロルミネッセンス素子の改良に伴って液晶よりも低い電圧で駆動可能になることも予想され、このような場合には映像の見易さに応じて表示形態を切り替える方式が採用される。

6

【0008】キャリア輸送層が液晶機能をもつ有機エレクトロルミネッセンス素子は、少なくとも一方が透明な対向する透明電極と背面電極との間に、少なくとも1層の液晶からなるキャリア輸送層と、少なくとも1層の有機発光層を有する。有機発光層は、ポリマー又は低分子分散ポリマーで形成され、或いはポリマー及びモノマーの複層で構成される。キャリア輸送層は、ネマチック液晶層、低分子キャリア輸送材料を分散させた液晶層等で形成される。

【0009】有機発光層が液晶機能をもつ有機エレクトロルミネッセンス素子は、少なくとも一方が透明な対向する透明電極と背面電極との間に、少なくとも1層のキャリア輸送層と、少なくとも1層の液晶からなる有機発光層を有する。この場合、キャリア輸送層は、ポリマー又は低分子分散ポリマーで形成され、或いはポリマー及びモノマーの複層で構成される。他方、有機発光層がネマチック液晶層で形成される。

【0010】キャリア輸送層及び有機発光層の双方に液晶機能を付与した有機エレクトロルミネッセンス素子では、液晶材料を混合した有機発光層及びキャリア輸送層が透明電極と背面電極との間に積層される。液晶層は、たとえば有機発光材料と液晶をブレンドする等、2種以上の異なる有機化合物を含むことができる。電界発光性のある液晶材料を使用すると、キャリア輸送層を省略して有機エレクトロルミネッセンス素子を作製することも可能である。なお、本件明細書でいう「電界発光性」とは、電界発光素子として機能するキャリア輸送性(キャリア注入性を含む)及び発光性を意味する。

【0011】電界発光性のある液晶材料としては、化学構造を以下の一般式に掲げる化合物が使用される。化合物1には12-OKB,8-OKB,16-OKB等があり、化合物2には18-OXD,化合物3には8-OCu,化合物4には8-PNP-O12,化合物5にはTPD-8がある。

[0012]

化合物1:

ただし、R1: 炭素数1~20の直鎖アルキル基

 $R^2 \sim R^9$: それぞれ独立に水素又は炭素数 $1 \sim 3$ のアルキル基

Ar1:炭素数6~14の置換又は無置換のアリール基

化合物2:

ただし、 R^{10} , R^{11} : それぞれ独立に炭素数 $1\sim 20$ の直鎖アルキル基 $A r^2$ 、 $A r^3$: それぞれ独立に炭素数 $6\sim 14$ の置換又は無置 換のアリール基

化合物3:

$$R^{12}$$
—O R^{13} R^{15} R^{16} R^{17}

ただし、R¹²: 炭素数1~20の直鎖アルキル基

 $R^{13} \sim R^{17}$: それぞれ独立に水素又は炭素数 $1 \sim 3$ のアルキル基化合物 4:

ただし、 R^{18} , R^{19} : それぞれ独立に炭素数 $1\sim 20$ の直鎖アルキル基 A r^{4} . A r^{5} : それぞれ独立に炭素数 $6\sim 1$ 4 の置換又は無置換アリール基

化合物5:

 $Ar^{5} N - (Ar^{8})_{n} - N$

ただし、R²⁰: 炭素数1~20の直鎖アルキル基

Ar®~Ar®のAr®:それぞれ独立に炭素数6~14の置換又は無置換

アリール基

[0013]

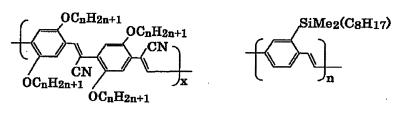
【実施の形態】有機エレクトロルミネッセンス素子は、 図1に示すように、透明ガラス、透明樹脂シート等の透 明基板1の上に、ITO等の透明電極2 (陽極)を蒸着 法等で形成した後、キャリア輸送層3,有機発光層4, 及び背面電極5 (陰極) を順次積層し、背面電極5側を ガラス板、金属板等の保護層で封止している。透明電極 2はX-X方向に延びる複数の線状に形成され、背面電 極5は透明電極2に直交するY-Y方向に沿った複数の 線状に形成される。有機発光層4と背面電極5との間に 電子輸送層を設けた3層構造にすることもできる。

【0014】透明電極2と背面電極5との間に駆動回路 6から電圧が印加される。印加電圧を映像データ等の信 号に応じて制御することにより、XYマトリックス上で ポリパラフェニレンビニレン系:

10 所定位置の有機発光層 4 を発光させ、所定の映像が発現 される。印加電圧としては、通常は正の直流電圧が印加 されるが、有機発光層4の劣化を抑制するため逆方向電 圧を重畳することも可能である。駆動方法は、単純マト リックス方式、アクティブマトリックス方式の何れでも 食い。

【0015】有機発光層4の有機発光材料としては、た とえば次のポリマーやコポリマーが単独で又は複合して 使用される。ポリマー系の有機発光層は、溶液からのコ ーティングによって形成することができる。なお、本件 20 明細書では、コポリマーを包含する意味でポリマーを使 用する。

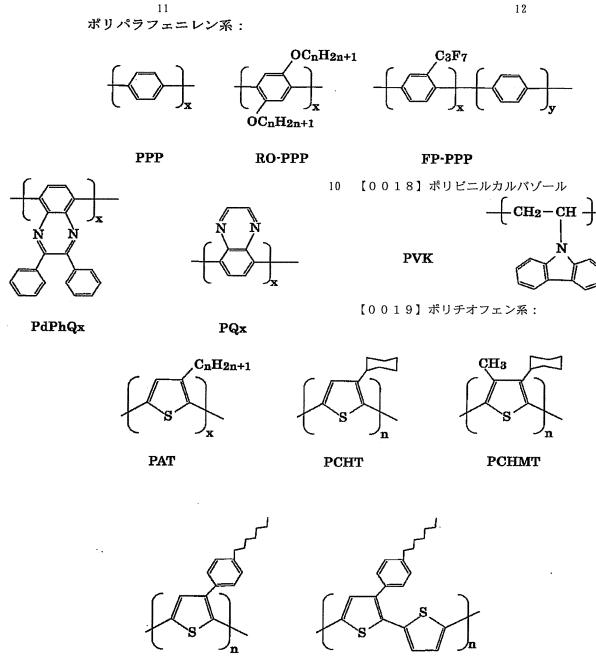
[0016]



CN-PPV

DMOS-PPV

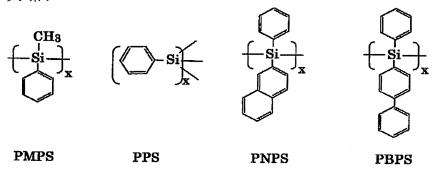
[0017]



POPT

PTOPT

【0020】ポリシラン系:



[0021]

ポリアルキルフルオレン:

PDAF
$$H_{2n+1}C_n C_nH_{2n+1}$$

13

コポリマー:P(VK-co-OXD)(9-ビニリカルバゾールとオキサジアゾールビニルモノマーのランダム共重合体),PTDOXD(TPDとオキサジアゾールの交互配列ポリマー)

【0022】ポリマーに低分子を分散させた低分子分散

ポリマーを有機発光層の形成に使用することも可能である。ドーパントには、たとえば次に掲げる構造式をもつ有機化合物が使用される。なかでも、Ir(ppy),は、低分子キャリア輸送材料や有機発光層の構成成分として有効な化合物である。Ir(ppy),はイリジウム錯体であるが、Ir(ppy),以外にも(ppy),Ir(acac),Ir(BQ),,(BQ),Ir(acac),Ir(THP),(THP),Ir(acac),Ir(BO),,(BT),Ir(acac),Ir(BTP),(BTP),Ir(acac),Ir(BTP),(BTP),Ir(acac),Ir(BTP),Ir(Acac),Ir(

14

[0023]

[0024]

BCzVBi

[0025]

[0026]

[0027]

$$Z_{nq_2}$$
 $Z_{n(BOX)_1}$
 $Z_{n(BTZ)_2}$

[0028]

$BeBq_2$

 $Be(5Fla)_1$

 $BAlq_2$

[0029]

Almq₃

Alpha

 EM_2

Ir(ppy)3

[0031]

P1

DPVBi

[0032]

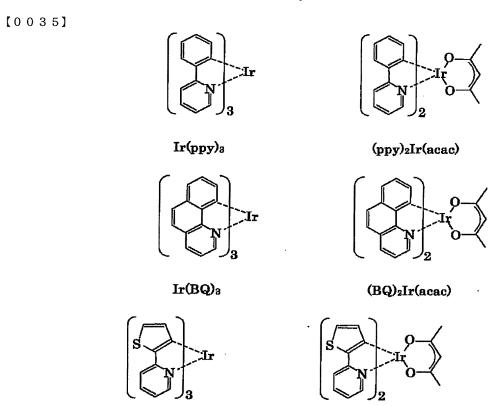
DSA

2PSP

tBu-PTC

[0034]

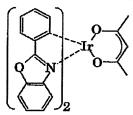
spiro-8Φ



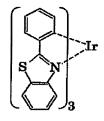
Ir(THP)₃

(THP)₂Ir(acac)

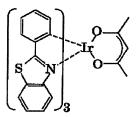
Ir(BO)₈



(BO)₂Ir(acac)



Ir(BT)a



(BT)2Ir(acac)



Ir(BTP)a

(BTP)₂Ir(acac)

$$H_3CH_2C$$
 CH_2CH_3 H_3CH_2C CH_2CH_3 H_3CH_2C CH_2CH_3 CH_2CH_3

PtOEP

【0036】低分子分散ポリマーを使用すると、ドーパ ントの種類及び濃度に応じて発光色を容易に調整でき る。たとえば、PVK (ポリビニリカルバゾール)をT PB(1,1,4,4,-テトラフェニル-1,3-ブタジエ ン), クマリン, DCM-1, ルブレン等の蛍光色素で ドープすると青色、緑色、オレンジ色等の発色が得られ る。また、低分子分散ポリマーを有機発光層に使用する 場合、予め複数の色素でポリマーをドーピングしてお き、特定波長の光照射で特定色素の蛍光性を消失させる ことにより、光照射部分の発光色を他の部分と異ならせ ることも可能である。このとき、フォトマスクを用いた 部分照射で発光面をパターン化することもできる。

【0037】有機発光層を複層構成にすることも可能で

ゾール)を発光層とし、ホールブロック層として(1,2, 4-トリアゾール誘導体/アルミ錯体)を積層すると、 青色発色の発光層が形成される。また、ポリ(N-ビニ 40 ルカルバゾール)層を蛍光色素でドーピングすることに より発光色が任意に調整される。

【0038】液晶ディスプレイとしての機能は、有機工 レクトロルミネッセンス材料として知られているキャリ ア輸送材料や有機発光材料にネマチック液晶層等の液晶 層を積層又は混合することにより、キャリア輸送層や有 機発光層に付与される。或いは、1分子で液晶及び有機 エレクトロルミネッセンスの両機能を発現する材料でキ ャリア輸送層や有機発光層を形成することも可能であ る。液晶及び有機エレクトロルミネッセンスの両機能を ある。たとえば、正孔輸送性のポリ(N-ビニルカルバ 50 発現する材料は、たとえば次のような方法で合成したネ

マチック液晶が使用される。

【0039】〔キャリア輸送性液晶分子: 2-1,4-カル バゾール-4'-n-オクチロキシピフェニル (8-OKB) の合成〕4-ブロモ-4'-ヒドロキシビフェニルをシクロへ キサノンに溶解し、炭酸カリウムと1-ヨードオクタンを 加え、窒素雰囲気中で還流させながら反応させる。反応

終了後に反応生成物をジエチルエーテルに溶解して濾過 し、回収した濾液から溶媒を除去し、エタノールで精製 して再結晶させることにより白色固体 (8-OB) が得ら れる。

[0040]

【0041】8-0B、カルバゾール、酢酸パラジウム、 ホスフィン,ナトリウム第三級ブチラート,o-キシレン を加え、窒素雰囲気中で還流させながら反応させる。反 応終了後にクロロホルムで反応生成物を抽出し、蒸留水

で洗浄し、カラムクロマトグラフィ法(クロロホルム: n-ヘキサン=1:2) で精製して再結晶させることによ り白色固体(8-OKB)として得られる。

[0042]

【0043】〔キャリア輸送性液晶分子: 2-2,4-カル バゾール-4'-n-ドデカキシビフェニル(12-OKB)の 合成〕4-ブロモ-4'-ヒドロキシビフェニルをシクロヘキ サノンに溶解し、炭酸カリウムと1-ヨードデカンを加 え、窒素雰囲気中で還流させながら反応させる。反応終 了後に反応生成物をジエチルエーテルに溶解して濾過 し、回収した濾液から溶媒を除去し、エタノールで精製 して再結晶させることにより白色固体(12-OB)が得 られる。

[0044]

【0045】12-0日、カルバゾール、酢酸パラジウ ム,ホスフィン,ナトリウム第三級プチラート,o-キ シレンを加え、窒素雰囲気中で還流させながら反応させ る。反応終了後にクロロホルムで反応生成物を抽出し、 蒸留水で洗浄し、カラムクロマトグラフィ法(クロロホ

ルム:n-ヘキサン=1:2)で精製し、エタノールで再 結晶させることにより白色固体(12-OKB)として得 られる。

[0046]

【0047】 [2-1,2-(4-n-メチルオクタデシルアミノ フェニル)-5-(4-シアノフェニル)-1,3,4-オキサジアゾ ール (18-OXD) の合成] N-メチルオクタデシルアミ

及び4-ボロモベンゾニトリルを加え、窒素雰囲気中で還 流させながら反応させる。反応終了後にクロロホルムに 反応生成物を溶解して濾過し、濾液を回収して溶媒を除 ン (Na) をシクロヘキサノンに溶解し、炭酸カリウム 50 去した後、未反応物を昇華させることにより黄色の固体

(Nab) が得られる。

$$H_{3}C-(CH_{2})_{17}$$
 $NH + Br - CN \xrightarrow{K_{2}CO_{3}} N - CN$
 $H_{3}C$

【0049】得られた黄色の固体(Nab)と過剰のア ジ化ナトリウム及び塩化アンモニウムをジメチルホルム アミド中で加熱還流させながら反応させた後、蒸留水及

びクロロホルムで洗浄することにより、褐色の粘体 (4 NabN)が得られる。

[0050]

$$\begin{array}{c|c} H_3C - (CH_2)_{17} \\ \hline \\ N - \\ N$$

【0051】ピリジンに4NabNを溶解して窒素雰囲 気中で加熱還流させ、ピリジンに溶解した4-シアノベン ゾイルクロリドを滴下しながら反応させる。反応終了後 に反応生成物からピリジンを留去した後、蒸留水及びク ロロホルムで反応生成物を洗浄することにより褐色の粘 体として得られる。更に、カラムクロマトグラフィ法 (酢酸エチル:n-ヘキサン=3:2) で精製すると褐色 の固体になり、メタノールを用いて再結晶させると黄白 色の固体(18-0XD)となる。

[0052]

【0053】〔2-2,4-クマリン-4'-n-オクチル(8-OC u)の合成〕4-クマリンをシクロヘキサノンに溶解し、 炭酸カリウム及び1-ヨードオクタンを加え、窒素雰囲気 30 と、白色の固体(8-OCu)として得られる。 中で還流させながら反応させる。反応終了後にテトラヒ

ドロフランに反応生成物を溶解させて濾過し、回収した 濾液から溶媒を除去した後、n-ヘキサンで再結晶させる

[0054]

$$H_{3}C-(CH_{2})_{7}-B_{r}$$
 + $K_{2}CO_{3}$ $H_{3}C-(CH_{2})_{7}-O$

ルビフェニル(16-OKB)の合成]4-ブロモ-4'-ヒド ロキシビフェニルをシクロヘキサノンに溶解し、炭酸カ リウム及び1-ブロモドデカキシルを加え、窒素雰囲気中 で還流させながら反応させる。反応終了後に反応生成物

【0055】 [2,3,4-カルバゾール-4'-n-ドデカヘキシ 40 をジエチルエーテルに溶解して濾過し、濾液を回収して 溶媒を除去し、エタノールで精製して再結晶させること により白色の固体(16-OB)が得られる。

[0056]

【0057】16-OB, カルバゾール, 酢酸パラジウム, ホスフィン, ナトリウム第三級プチラート, 0-キシレンを加え、窒素雰囲気中で還流させながら反応させる。反応終了後に反応生成物をクロロホルムで抽出し、蒸留水で洗浄し、カラムクロマトグラフィ法(クロロホ

27

ルム:n-ヘキサノン=1:2) で精製し、エタノールで 再結晶させることにより白色の固体(16-OKB)が得 られる。

28

[0058]

〔キャリア輸送性液晶分子: N, N'-(4-オクチロキシフェニル)-1, 1'-ビフェニル-4, 4'-ジアミン(TDP-8)の合成〕

【0059】キャリア(ホール)輸送性液晶材料である TPD-8は、オクチルヨードベンゼン(OIB)を経由 して次の方法で合成される。先ず、p-ヨードフェノール をシクロヘキサンに溶解して、炭酸カリウム、1-ヨード オクタンを加え、窒素雰囲気下で還流しながら24時間 20 反応させる。反応終了後、反応物を濾過して茶色の液体を得た後、n-ヘキサンを展開溶媒とするカラムクロマト グラフィ法で精製することにより淡黄色の液体が得られる。淡黄色の液体を60℃で8時間真空乾燥することに

よりOIBが回収される。

【0060】OIB、N,N'-ジフェニルベンジン、酢酸パラジウム、トリーtertーブチルホスフィン、ナトリウム第三級ブチラート、0-キシレンを加え、窒素雰囲気下で24時間還流させ、反応終了後にクロロホルムで抽出し、水で洗浄することにより黒色の粘体が得られる。クロロホルム:n-ヘキサン=1:1のカラムクロマトグラフィ法で黒色粘体を精製することにより無色透明の粘体となる。次いで、無色透明の粘体を凍結乾燥し、2-プロパノールで再結晶させることにより白色の固体(TPD-8)が得られる。

[0061]

$$I-(CH_2)_7-CH_3$$
 + $I-O-(CH_2)_7-CH_3$ OIB

$$\xrightarrow{H} \xrightarrow{N} \xrightarrow{N} \xrightarrow{H_3C-(H_2C)_7-O} \xrightarrow{TPD-8} \xrightarrow{O-(CH_2)_7-CH_3}$$

【0062】 〔両キャリア輸送性液晶分子: 2-4, 2-(4'-オクチルフェニル)-6-ドデシルオキシナフタレン(8-PNP-O12) の合成〕 6-ブロモ-2-ナフトールをシクロヘキサノンに溶解し、炭酸カリウム及び1-ブロモドデカンを加え、窒素雰囲気中で還流させながら反応させ、反応

終了後に反応生成物をジエタノールに溶解して濾過し、 回収した濾液から溶媒を除去し、メタノールで精製して 再結晶させることにより白色の固体(12NaB)が得ら れる。

[0063]

【0064】4-ブロモ-n-オクチルベンゼンをテトラヒドロフランに溶解し、窒素雰囲気中で氷点下まで冷却し、n-ブチルリチウムを加えて0℃で反応させた後、再び氷点下まで冷却し、2-イソプロポキシ-4,4,5,5-テトラメチル-1,3,2-ジオキボランを加えて室温で反応さ

せ、反応終了後に蒸留水を加えてクロロホルム及び食塩水で洗浄し、カラムクロマトグラフィ法(クロロホルム:n-ヘキサノン=1:2)で精製することにより、無色透明の液体(8BB)が得られる。

50 [0065]

【0066】12NaB及び8BBをテトラヒドロフラン に溶解し、炭酸カリウム水溶液及びР d (РР h1), を加 えて温間で反応させ、反応終了後に蒸留水を加え、クロ ロホルム及び食塩水で洗浄した後、カラムクロマトグラ

10 フィ法(クロロホルム:n-ヘキサノン=1:2)で精製 することにより、白色の固体 (8-PNP-O12) が得ら れる。

[0067]

$$H_3C-(CH_2)_7$$
 $+$ Br $O-(CH_2)_{11}-CH_3$ $+$ $O-(CH_2)_{11}-CH_3$

[0068]

【実施例1】 I T O 薄膜が形成されたガラス基板 (透明 基板1)を洗浄した後、ポジ型レジスト材料をスピンコ ート法で塗布し、100℃で50分間アニールすること によりレジスト膜を形成した。次いで、所定のパターン が形成されたフォトマスクを用いて10秒間紫外線照射 し、現像後、可溶化したレジスト材料をイオン交換水で 洗い流した。このガラス基板をエッチングした後、残っ ているレジストを剥離することにより所定のITOパタ ーン(透明電極2)が形成された。

【0069】ITOパターンが形成されたガラス基板 に、膜厚100nmの有機発光材料MEH-PPV [ポ リ(2-メトキシ,5-(2'-エチル-ヘクソキシ)-1,4-フェニ レンビニレン〕を成膜しラビングした。他方のガラス基 板には、蒸着法でA1薄膜(背面電極5)を設けた後、 MEH-PPVを100nm成膜しラビングした。ラビ ング後、2枚のガラス基板を重ね合わせ、液晶封入口を 除いてエポキシ樹脂で接着した。なお、セルギャップ

は、900nmに調整した。

【0070】電子輸送性発光材料として使用したMEH - P P V は、2-2-1, 1-(2'-エチル-ヘキシロキシ)-4-メ トキシベンゼン (EHMB), 2-2-2,1,4-bis(クロロメ チル)-2-(2'-エチル-ヘキシロキシ)-5-メトキシベンゼ ン(BCMB)を経由して次の方法で合成した。先ず、 メトキシフェノール, 水酸化カリウムをエタノールに溶 解させた溶液に、エタノールに溶解させた3-ブロモメチ 30 ルヘプタンを窒素気流中で滴下した。滴下終了後、オイ ルバス中80℃で24時間還流した。反応終了後、溶液 を濾過し、濾液を回収してエバポレータで溶媒を除去し た。残った溶液にクロロホルムを加え、1N希塩酸水溶 液、1 N水酸化ナトリウム水溶液、水の順で洗浄し、7 0℃で8時間真空乾燥させた後,淡黄色の液体(EHM B) を得た。EHMBは、「H-NMR, 元素分析で同 定した。このときの収率は82.3%であった。

[0071]

【0072】次いで、0℃に保冷したホルムアルデヒド 溶液(37%)及び塩酸(37%)に、1,4-ジオキサン に溶解したEHMBを滴下した。滴下終了後、常温で1

ホルムアルデヒド溶液及び塩酸を更に加え、18時間後 にオイルバス中で5時間還流した。反応終了後、クロロ ホルムで抽出し、1 N水酸化ナトリウム水溶液, 水の順 8時間攪拌した。反応開始から10時間経過した時点で 50 で洗浄し、エバポレータで溶媒を除去した。更に、加温

31

したメタノールを加えて常温に放置した後、冷凍庫に入 れて白色の粗結晶を得た。粗結晶をメタノールで再結晶 精製した後、冷メタノールで洗浄し、40℃で8時間真 空乾燥させることによって白色の固体(BCMB)を得

た。BCMBは、'H-NMR, 元素分析で同定した。 このときの収率は28.6%であった。

[0073]

【0074】BCMB, tert-ブチルベンジルクロリド (エンドキャップ剤)をTHFに溶解させた後、カリウ ムtert-プトキシドを加え、窒素雰囲気下常温で30時 間攪拌した。反応終了後、エバポレータでTHFを1/ 10程度まで減量し、貧溶媒のメタノールに注入して赤 色の沈殿物を析出させた。濾過後、40℃で8時間真空 乾燥することにより赤色のポリマー (MEH-PPV) を得た。クロロホルム(良溶媒),メタノール(貧溶

媒)を用いた再沈殿精製法によりポリマーを3度精製し た。得られたポリマーを、IRスペクトル、元素分析に より同定した。このときの収率は31.9%で、重量平 均分子量Mwが1,190,000,数平均分子量Mn に対する重量平均分子量Mwの比Mw/Mnが2.7で あった。

[0075]

【0076】有機発光材料としては、一般的に用いられ (5CB) に12-OKBを10質量%分散させた液晶を使 用した。12-OKBは、5CBに取り込まれることにより

室温付近で液晶相に転移し、濃度5質量%、10質量 ている液晶材料である4-シアノ-4'-ペンチルビフェニル 30 %,20質量%のときにシュリレーン構造が観察される ネマチック液晶であった。

[0077]

$$H_3C-(CH_2)_4$$
 CN

MEH-PPV

【0078】接着されたガラス基板(空セル)を室温で 1時間乾燥した後、液晶を収容しているシャーレに空セ ルを入れてデシケータに納めた。真空ポンプを駆動させ て真空状態に減圧し、シャーレにたまっている液晶に空 セルの液晶封入口を漬け、デシケータから液晶を少量づ

5CB

内に封入された後、液晶封入口を接着剤8 (エポキシ樹 脂)で接着し、1時間の乾燥でセルを作製した(図

【0079】セル7の各表面に偏光面が互いに平行にな るようにそれぞれ偏光板9,10を配置すると、電源オ つリークさせて空セルに封入した。液晶が完全にセル7 50 フの状態では暗であったが、15Vの電圧印加により明

になった。他方、偏光面が互いに直交するように偏光板 9,10を配置すると、電源オフの状態では明であった が、15 Vの電圧印加により暗になった。このことか ら、液晶表示装置として機能することが確認された。M EH-PPVに由来する発光は、35V以上の電圧印加 によって視認され、131Vで最高0.175cd/m 2の輝度が得られ、このときの外部量子効率は0.04 3%であった。このことから、12-OKBは、ホール輸

PEDOT

【0082】得られたセル7の各表面に偏光面が互いに 平行になるようにそれぞれ偏光板9,10を配置する と、電源オフの状態では暗であったが、5 Vの電圧印加 20 により明になった。また、偏光面が互いに直交するよう に偏光板9,10を配置すると、電源オフの状態で明で あったが、5 Vの電圧印加で暗になり、液晶表示装置と して機能することが確認された。MEH-PPVに由来 する発光は、セルに印加する電圧が15V以上になった ときに視認され、90Vで最高1.04cd/m²の輝 度が得られた。このときの外部量子効率は0.035% であった。

[0083]

同様な方法によって液晶を封入し、透過型液晶表示装置 として機能する有機エレクトロルミネッセンス素子を作 製した。セル7の各表面に偏光面が互いに平行になるよ うにそれぞれ偏光板9,10を配置すると、電源オフの 状態では暗であったが、14Vの電圧印加により明にな った。また、偏光面が互いに直交するように偏光板9, 10を配置すると、電源オフの状態で明であったが、1 4 Vの電圧印加で暗になり、液晶表示装置として機能す

$$\begin{array}{c} -\left\{\text{CH}_2\text{-CH}\right\}_n \\ \\ N \end{array}$$

PVK

【0087】セル7の各表面に偏光面が互いに平行にな るように偏光板9,10を配置すると、電源オフの状態 では暗であったが、15Vの電圧印加により明になっ た。また、偏光面が互いに直交するように偏光板9,1 50 は、印加電圧70V以上で視認され、140Vで最高

送材料として機能することが確認された。

[0080]

【実施例2】次式のPSS(ポリスチレンスルホン酸) をドープしたPEDOTをITOガラス基板側のMEH - P P V に代えて使用する以外は、実施例1と同様にセ ル7を作製した。

[0081]

PSS

ることが確認された。MEH-PPVに由来する発光 は、印加電圧40V以上で視認され、155Vで最高 0.7 c d/m²の輝度が得られた。このときの外部量 子効率は0.019%であった。

[0084]

【実施例4】12-OKBに代えて8-OCuを使用した以 外は、実施例2と同様にセルを作製した。得られたセル 7の各表面に偏光面が互いに平行になるようにそれぞれ 偏光板9,10を配置すると、電源オフの状態では暗で あったが、13 Vの電圧印加により明になった。また、 偏光面が互いに直交するように偏光板9,10を配置す ると、電源オフの状態で明であったが、13 Vの電圧印 【実施例3】A1薄膜を形成しない以外は、実施例2と 30 加で暗になり、反射型液晶表示装置として機能すること が確認された。8-ОСиに由来する発光は、印加電圧6 0 V以上で視認され、130 Vで最高0.5 c d/m² の輝度が得られた。

[0085]

【実施例5】次の構造式をもつPVK(ポリビニリカル バゾール)及びクマリン6を12-OKBに代えて使用す る以外は、実施例1と同様の方法でセルを作製した。

[0086]

$$\begin{array}{c|c} H_5C_2 & S \\ & & \\ C_2H_5 & \\ \end{array}$$

クマリン6

0を配置すると、電源オフの状態で明であったが、15 Vの電圧印加で暗になり、反射型液晶表示装置として機 能することが確認された。クマリン6に由来する発光

0.6 c d/m²の輝度が得られた。比較のため、PV Kを使用することなくセルを作製したところ、クマリン6に由来する発光の開始電圧が110Vと高くなった。このことから液晶に混合したPVKがキャリア輸送材料、クマリン6が発光材料として機能することが確認された。

[0088]

【実施例6】次式のTPD (テトラフェニルジアミン) を12-OKBに代えて使用する以外は、実施例1と同様にセルを作製した。

[0089]

TPD

【0090】得られたセル7の各表面に偏光面が互いに 20 平行になるようにそれぞれ偏光板9,10を配置すると、電源オフの状態では暗であったが、13Vの電圧印加により明になった。また、偏光面が互いに直交するように偏光板9,10を配置すると、電源オフの状態で明であったが、13Vの電圧印加で暗になり、反射型液晶表示装置として機能することが確認された。MEH-PPVに由来する発光は、印加電圧50V以上で視認され、120Vで最高1.2cd $/m^2$ の輝度が得られた。このことから、低分子キャリア輸送材料を分散させた液晶層は、キャリア輸送層として機能することが確認され 30た。

[0091]

【実施例7】実施例1と同様にしてITOパターンが形成されたガラス基板2枚を用意した。一方のガラス基板にPSS(ポリスチレンスルホン酸)をドープした膜厚100nmのPEDOTを成膜し、ラビングした。他方のガラス基板には、膜厚100nmのMEH-PPV

(発光層)を成膜し、ラビングした。双方のラビング方向が直交するようにPEDOT薄膜とMEH-PPV薄膜とを対向させ、セルギャップ 1μ mで2枚のガラス基板を重ね合わせ、液晶封入口を除いてエポキシ樹脂で2枚のガラス基板を接着した。キャリア(ホール)輸送性液晶材料としては5 CBにTPD-8を5 質量%分散させた液を使用した。

【0092】TPD-8は、ホットステージ上で昇温速度20℃/分,降温速度3℃/分,保定時間5分で昇降温させながら偏光顕微鏡で観察した場合、液晶性が検出されなかった。しかし、室温でも液晶性を呈する5CB中にTPD-8を5質量%分散させ、同様な条件下で偏光顕微鏡で観察することにより相転移温度を測定したとこ

ろ、冷却過程で35℃の相転移温度が測定された。相転移温度は、5CBに対するTPD-8の分散濃度が高くなるに応じて低温側に移行した。すなわち、TPD-8は、5CBに取り込まれることによって室温近傍で液晶に転移し、濃度5質量%,10質量%,20質量%のときにシュリーレン構造が観察されるネマチック液晶であった。相転移は、TPD-8のトリフェニルアミン構造による立体障害やp位に付与したオクチロキシ基の回転角の大きさ等が5CBの配向状態を崩すことにより生じたものと考えられる。

36

【0093】接着されたガラス基板(空セル)を室温で 1時間乾燥した後、液晶を収容しているシャーレに空セ ルを入れてデシケータに納めた。真空ポンプを駆動させ て真空状態に減圧し、シャーレにたまっている液晶に空 セルの液晶封入口を漬け、デシケータから液晶を少量づ つリークさせて空セルに封入した。液晶が完全にセル7 内に封入された後、液晶封入口を接着剤8(エポキシ樹 脂)で接着し、1時間の乾燥でセルを作製した(図 4)。

【0094】セル7の各表面に偏光面が互いに平行になるようにそれぞれ偏光板9,10を配置すると、電源オフの状態では暗であったが、18Vの電圧印加により明になった。他方、偏光面が互いに直交するように偏光板9,10を配置すると、電源オフの状態では明であったが、18Vの電圧印加により暗になった。このことから、液晶表示装置として機能することが確認された。MEH-PPVに由来する発光は、28V以上の電圧印加によって視認され、47Vで最高2.5cd/m²の輝度が得られた。このことから、TPD-8は、ホール輸送材料として機能することが確認された。

[0095]

【実施例8】MEH-PPVに代えてPSSをドープしたPEDOTを液晶への配向膜として、TPD-8に代えて10質量%の12-OKB及び0.3モル%のIr(ppy)。を5CBに加えて50℃に加温することにより溶解させた液晶性発光材料を有機発光層として使用する以外は、実施例7と同様にしてセル7を作製した。セル7の各表面に偏光面が互いに平行になるようにそれぞれ偏光板9,10を配置すると、電源オフの状態では暗であったが、10Vの電圧印加により明になった。他方、偏光面が互いに直交するように偏光板9,10を配置すると、電源オフの状態では明であったが、10Vの電圧印加により暗になった。このことから、液晶表示装置として機能することが確認された。

【0096】 Ir(ppy), に由来する発光は、57V 以上の電圧印加によって視認され、92Vで最高17. 8cd/m²の輝度が得られた。このことから、12-OK Bを分散させた5CBはホール輸送材料として、Ir (ppy), は発光材料として機能することが確認され 50 た。作製された有機エレクトロルミネッセンス素子の電

圧-電流特性を図5に、電圧-発光強度を図6に示す。 [0097]

【発明の効果】以上に説明したように、本発明の有機工 レクトロルミネッセンス素子は、液晶機能をもつキャリ ア輸送材料及び/又は有機発光材料を積層し、液晶ディ スプレイとしての駆動を可能にしている。そのため、鮮 明な映像が観察できる昼間や照明下では液相ディスプレ イとして、暗所ではエレクトロルミネッセンスディスプ レイとして駆動させることにより、消費電力の節減が図 られる。また、有機エレクトロルミネッセンス素子のキ 10 センス素子の電圧-発光特性を示すグラフ ャリア輸送層及び/又は有機発光層自体に液晶層を組み 込んでいるため、製造工程の複雑化を招くことなく、薄 型の有機エレクトロルミネッセンス素子が得られる。

【図面の簡単な説明】

【図1】 有機エレクトロルミネッセンス素子の切欠き

拡大部分斜視図

【図2】 有機エレクトロルミネッセンス素子の駆動機 構の説明図

【図3】 偏光板を両面に貼り付けたセルの構造

実施例7で作製した有機エレクトロルミネッ 【図4】 センス素子の層構成

【図5】 実施例8で作製した有機エレクトロルミネッ センス素子の電圧-電流特性を示すグラフ

【図6】 実施例8で作製した有機エレクトロルミネッ

【符号の説明】

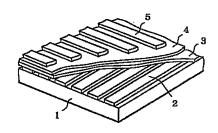
1:透明基板 2:透明電極 3:キャリア輸送層

4:有機発光層

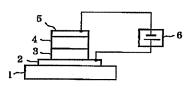
5:背面電極 6:駆動回路 7:セル 8:接

9,10:偏光板 着剤

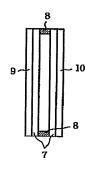




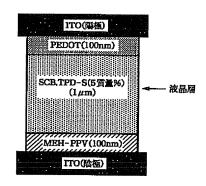




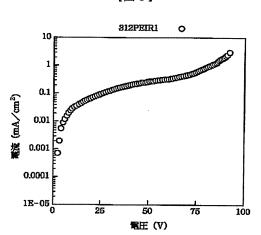
【図3】



[図4]

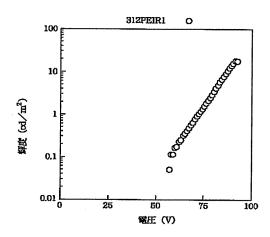


[図5]



CD04 DJ04 DK01 DL01

【図6】



フロントペー	ージの続き							
(51) Int. Cl.	7	識別記号		FΙ			テーマコート・(参考)
C 0 9 K	11/06	6 5 5		C 0 9 K	11/06	6 5 5		
		6 6 0				6 6 0		
		6 8 0		•		680		
	19/12				19/12			
	19/32				19/32	•		
	19/34				19/34			
G 0 2 F	1/13	5 0 0		G02F	1/13	500		
		5 0 5				5 0 5		
H 0 5 B	33/22			H05B	33/22	В		
						D		
(72)発明者	仲田 仁			(72)発明者	結城 領	敦尚		
	山形県米沢市八幡原四丁目3146番7号 東			山形県	长沢市八幡原四丁目	3146番7号]	東	
	北パイオニア株式会社内			北パイス	ナニア株式会社内			
(72)発明者	當摩 照夫			Fターム(参		88 EA20 EA61 GA02	HA28 MA06	
	山形県米沢市	八幡原四丁目3146番7号	東		3K0	07 AB00 AB18 BA06	BB01 CA01	
	北パイオニア	朱式会社内				CB01 DA01 DB03	EB00	
(72)発明者	村山 竜史				4H0	27 BA01 BE01 BE04	CA01 CD02	

山形県米沢市八幡原四丁目3146番7号 東

北パイオニア株式会社内